

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-122946

(43)Date of publication of application : 06.05.1994

(51)Int.Cl.

C22C 38/00

C22C 38/44

(21)Application number : 05-007959

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 20.01.1993

(72)Inventor : KANEKO MICHIO
ABE SEISABURO

(30)Priority

Priority number : 04226293 Priority date : 25.08.1992 Priority country : JP

(54) AUSTENITIC STAINLESS STEEL EXCELLENT IN INTERGRANULAR CORROSION RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an Mo-contg. austenitic stainless steel excellent in intergranular corrosion resistance and intergranular stress corrosion cracking resistance by specifying the compsn. constituted of C, Si, Mn, P, S, Ni, Cr, Mo and Fe.

CONSTITUTION: This austenitic stainless steel in the one contg., by weight, $\leq 0.025\%$ C, $\leq 0.35\%$ Si, $\leq 2.0\%$ Mn, $< 0.03\%$ P, $\leq 0.01\%$ S, 13.5 to 15% Ni, 17 to 19% Cr and 2.0 to 3.0% Mo, and the balance substantial Fe and remarkably improved in intergranular corrosion resistance in an environment of nitric acid. Thus, this stainless steel can be used as the structural material for nuclear fuel retreating equipment and the core of a nuclear reactor over a long period.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.06.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 12.08.1997

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-122946

(43) 公開日 平成6年(1994)5月6日

(51) Int.Cl.⁵

C 2 2 C 38/00
38/44

識別記号

3 0 2 Z

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21) 出願番号 特願平5-7959
(22) 出願日 平成5年(1993)1月20日
(31) 優先権主張番号 特願平4-226293
(32) 優先日 平4(1992)8月25日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

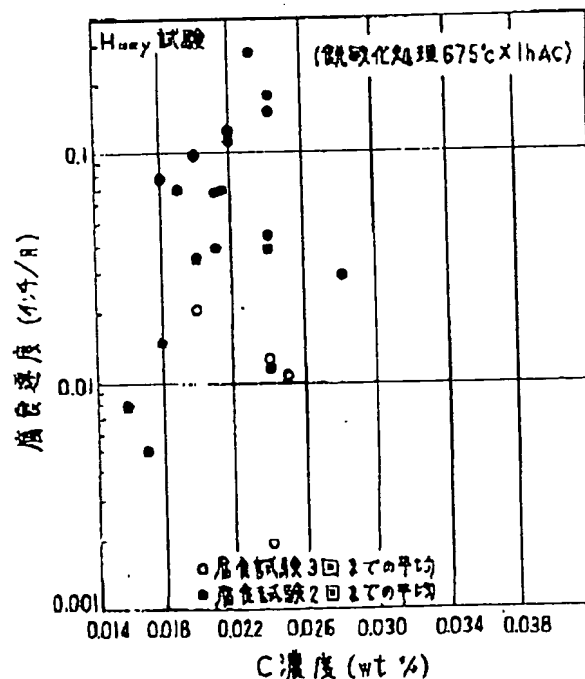
(71) 出願人 000006655
新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(72) 発明者 金子 道郎
福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内
(72) 発明者 岡部 征三郎
福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内
(74) 代理人 弁理士 田村 弘明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 耐粒界腐食性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、優れた耐孔食性、応力腐食割れ性を有するMo含有オーステナイト系ステンレス鋼の欠点である硝酸環境中における耐粒界腐食性を大幅に改善し、硝酸製造装置及び核燃料再処理設備の構造用素材として長期間使用できるMo含有オーステナイト系ステンレス鋼を提供する。

【構成】 重量%でC:0.025%以下、Si:0.35%以下、Mn:2.0%以下、P:0.03%未満、S:0.01%以下、Ni:13.5%以上15%以下、Cr:17%以上19%以下、Mo:2.0%以上3.0%以下を含有して、残部が実質的に鉄からなることを特徴とする耐粒界腐食性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼である。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で

C : 0.025%以下、

Si : 0.35%以下、

Mn : 2.0%以下、

P : 0.03%未満、

S : 0.01%以下、

Ni : 13.5~15%、

Cr : 17~19%、

Mo : 2.0~3.0%

を含有して、残部が実質的に鉄からなることを特徴とする耐粒界腐食性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は核燃料再処理設備のような高濃度硝酸溶液中、あるいは原子炉のような高温高圧水環境中で、優れた耐粒界腐食性及び耐粒界応力腐食割れ性を示すMo含有オーステナイト系ステンレス鋼に関するものである。

【0002】

【従来の技術】オーステナイト系ステンレス鋼は、耐食性に優れた性質からたとえば原子炉の配管、あるいは高濃度硝酸を扱う核燃料再処理設備のような普通鋼が使用できない環境の構造材料として広範囲に使用されているが、従来より溶接熱影響部では、しばしば粒界のみが選択的に腐食されていく粒界腐食及び粒界応力腐食割れが発生し、問題となっていた。かかる腐食現象は600~700℃付近の温度に加熱される溶接熱影響部において、固溶限を超えた鋼中Cが粒界にCr₂₃C₆として析出し、Cr炭化物の周囲のCr濃度が低下するため、このCr欠乏領域が選択的に腐食され粒界腐食を発生する。それゆえ粒界腐食の発生を防止するために鋼中C濃度を0.025重量%以下に低減した低炭素ステンレス鋼や、Cと親和力の強いTi, Nbを添加しTiC, NbCとして炭素を固着した安定化ステンレス鋼が開発されており、このようなステンレス鋼は溶接熱影響部においても粒界腐食が起りにくいとされている。

【0003】しかしながら耐孔食性、応力腐食割れ性を改善するために、Moを2~3重量%添加したSUS316系のオーステナイト系ステンレス鋼の場合は、鋼中C濃度を0.025%以下に低減しても、溶接熱影響部を模擬するために600~750℃の温度で数時間加熱し（このような熱処理は一般的に鋭敏化処理と呼ばれている）、高濃度硝酸溶液中で腐食試験（ヒューイ試験（Huey）-JIS G 0573：沸騰66%の硝酸溶液中に試料を浸漬し、48時間毎に液を新液に交換しながら240時間まで浸漬を行う腐食試験であり、ステンレス鋼の粒界腐食性を評価する目的で用いられる。粒界腐食の発生の程度を腐食速度で評価することができ

2

る。）した場合には図1に示すごとく、著しい粒界腐食の発生により結晶粒の脱粒現象を生じ、非常に大きな腐食速度を示す。それゆえ耐孔食性及び耐応力腐食割れ性に優れた316系ステンレス鋼も硝酸を用いるプラントでは、ほとんど使用されていないのが現状である。

【0004】この316L系（低炭素：0.03%以下）ステンレス鋼で発生する粒界腐食の発生原因はCr炭化物ではなく、熱処理によって粒界に析出するσ相（FeCrの金属間化合物）に起因すると考えられており、この考え方に基づき粒界へのσ相の析出を抑制するために（C+N≦0.16%, 120C+36N（Cr+Mo+1.5Si）-Ni-0.5Mn-11.6）なる式を満足するNを積極的に添加した316L鋼が開発されている。このNを添加した316L鋼は700℃×10時間加熱・空冷の鋭敏化処理を受けた場合にも優れた耐粒界腐食性を有することが報告されている（特公昭57-28740号公報参照）。しかしながら、現場操業において上記の関係式を満足すべくN濃度を制御するのは必ずしも容易な方法ではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は耐孔食性に優れたMo含有オーステナイト系ステンレス鋼の欠点である耐粒界腐食性を改善し、再処理設備、原子炉炉心の構造用材料として長期間使用できる鋼の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の目的を達成するために、多くの実験を試みた結果、従来σ相の粒界析出によって発生していたと考えられていた粒界腐食が、粒界に析出したLaves相（Fe₃Mo）及びχ相（Fe₃Cr₃Mo₃）自身が溶解することによって発生していることを明らかにした。すなわち、かかる粒界腐食を防止するには、σ相の粒界析出ではなく、Laves相及びχ相の粒界析出を抑制する必要がある。本発明者は、粒界腐食の防止技術を見いだすために鋭意検討した結果、鋼中C濃度、Si, P濃度を低減し、さらにNi, Cr濃度を増加させることによって、粒界へのLaves相及びχ相の粒界析出を抑制し、耐粒界腐食性に優れたMo含有オーステナイト系ステンレス鋼を得ることができることを知見した。

【0007】本発明は、上記の知見に基づいて完成したものであって、以下の構成を要旨とするものである。すなわち、

C : 0.025%以下、 Si : 0.35%以下、
Mn : 2.0%以下、 P : 0.03%未満、 S : 0.01%以下、 Ni : 13.5~15%、 Cr : 17~19%、 Mo : 2.0~3.0%

を含有し、残部が実質的に鉄から成る耐粒界腐食性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼である。このよう

3

に、本発明は、Moを2～3%含有する耐孔食性、耐粒内応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼の硝酸環境における耐食性を向上すべく目指したもので、その特徴として粒界腐食の発生原因となるLaves相及び χ 相の粒界析出を抑制するために、鋼中Si、P濃度を低減し、さらに鋼中Cr、Ni濃度を増加せしめたものである。

【0008】次にそれぞれの元素について、その作用及び限定理由について説明する。

C：Cは溶接熱影響部あるいは、固溶化熱処理後の冷却速度が遅い場合に粒界にCr₂₃C₆として析出し、Cr欠乏による粒界腐食及び、粒界応力腐食割れを引き起こす元素であり、粒界へのCr炭化物の析出を抑制するためにその濃度は0.025%以下とする。

【0009】Si：通常オーステナイト系ステンレス鋼には耐酸化性の改善を目的として、0.4から0.8%程度のSiが添加されている。しかしながら本発明者らの研究過程において、オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食性に及ぼす鋼中Siの影響について、詳しく検討した結果、Siは粒界へのLaves相及び χ 相の粒界析出を著しく促進する元素である新知見を得た。かかる知見に基づき、鋼中のSi濃度は0.35%以下に規定する。

【0010】Mn：Mnは2.0%を超えた場合には熱間加工性を劣化させるので、その含有量を2.0%以下とする。ただし、Mn濃度はその含有量のなかで、高い方が望ましい。

【0011】P：Pは粒界においてP化合物として析出し、特にCr³⁺等の高酸化性イオンを含む硝酸溶液中においてステンレス鋼の粒界腐食の発生原因となる元素であるが、本発明者らは、さらにLaves相析出に及ぼすPの影響についても検討した結果、PはLaves相の析出を促進していることを明らかにした。図2にヒューイ試験における650℃×2時間空冷の鋭敏化処理を施したFe-17.5Cr-14Ni-2.2Mo鋼の粒界腐食性に及ぼす鋼中P濃度の影響を調べた結果を示すが、鋼中P濃度が0.03%の鋼は粒界腐食の発生により、非常に高い腐食速度を示すのに対して、P濃度を0.015%まで低減した鋼は、粒界腐食の発生が抑制され、非常に低い腐食速度を示す。これらの知見により、P濃度は0.03%未満に規定する。

【0012】S：Sは硫化物の形成により、孔食等の耐食性を劣化させる元素であるので、その含有量を0.0

4

1%以下に規定する。

【0013】Ni：Niは、オーステナイト組織を安定にするのに必要な元素であり、Moを2～3%含有するステンレス鋼には通常12%近く添加されている。しかしながら12%では、本発明の目的を達成することはできず、Si、P濃度を上記成分に規定した上に、Ni含有量を13.5%以上にし、オーステナイト組織を安定にする必要がある。ただし15.0%を超えて添加するとオーステナイト組織が安定になりすぎ、製造時の凝固割れを引き起こすので、その上限を15.0%とする。

【0014】Cr：Crはステンレス鋼表面に不動態皮膜を形成させる基本元素であり、Moを2～3%含有するステンレス鋼は通常、16～17%程度のCrを含有している。本発明者らは、CrについてもLaves相及び χ 相の粒界析出に及ぼす影響について詳細に検討した結果、Cr濃度を17%以上にすることが粒界腐食の発生を防止するうえで極めて有効であることを見いだした。かかる知見に基づき、Cr濃度は、17%以上とする。ただし、19%を超えて添加すると、オーステナイト組織の安定性が得られなくなるので、19%を上限とする。

【0015】Mo：Moは耐孔食性及び耐粒内応力腐食割れ性の改善のために、必要な元素であるが、Mo濃度を高くしすぎると、Laves相及び χ 相の粒界析出を促進し、耐粒界腐食性の劣化を招くので、その含有量は2%以上3%以下とする。上記のような本発明によって得られたMo含有オーステナイト系ステンレス鋼は溶接熱影響部を含めて、高酸化性硝酸溶液中において優れた耐粒界腐食性を示す。

【0016】

【実施例】次に本発明の実施例について説明する。表1に通常のSUS316L、316ULC鋼（比較鋼）及び本発明鋼の化学成分（含有量はいずれも重量%）を示した。

【0017】また表2に表1の各試料について固溶化熱処理まま、鋭敏化処理別にヒューイ試験結果を示した。本発明に従い鋼中Si、P濃度を低減し、鋼中Cr、Ni濃度を増加させたMo含有オーステナイト系ステンレス鋼は、通常のSUS316L、316ULC鋼と比較して、鋭敏化処理した場合も優れた耐粒界腐食性を示す。

【0018】

【表1】

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
比較例1	0.015	0.48	0.80	0.012	0.005	12.27	18.8	2.22
比較例2	0.019	0.80	0.85	0.88	0.008	12.51	18.5	2.28
比較例3	0.01	0.45	0.82	0.015	0.004	13.02	18.2	2.50
比較例4	0.012	0.48	0.84	0.26	0.004	13.75	17.7	2.84
比較例5	0.024	0.62	0.89	0.22	0.006	13.40	17.2	2.05
本発明鋼1	0.015	0.35	0.80	0.012	0.007	13.55	17.6	2.24
本発明鋼2	0.012	0.80	1.01	0.015	0.008	13.78	17.7	2.01
本発明鋼3	0.024	0.25	1.21	0.01	0.004	14.89	18.4	2.54
本発明鋼4	0.019	0.34	0.84	0.003	0.007	14.20	18.2	2.88
本発明鋼5	0.015	0.29	0.90	0.011	0.002	13.98	17.6	2.24
本発明鋼6	0.012	0.27	0.80	0.026	0.001	13.7	17.7	2.1
本発明鋼7	0.015	0.05	1.00	0.026	0.003	13.5	17.2	2.2

【0019】

20【表2】

	固溶化熱処理まま	鋭敏化処理 (650℃×2時間 空冷)
比較例1	0.20g/㎡・h	27.5g/㎡・h
比較例2	0.21g/㎡・h	28.6g/㎡・h
比較例3	0.24g/㎡・h	20.8g/㎡・h
比較例4	0.18g/㎡・h	2.65g/㎡・h
比較例5	0.21g/㎡・h	17.5g/㎡・h
本発明鋼1	0.17g/㎡・h	0.35g/㎡・h
本発明鋼2	0.18g/㎡・h	0.29g/㎡・h
本発明鋼3	0.18g/㎡・h	0.25g/㎡・h
本発明鋼4	0.16g/㎡・h	0.20g/㎡・h
本発明鋼5	0.19g/㎡・h	0.34g/㎡・h

【0020】

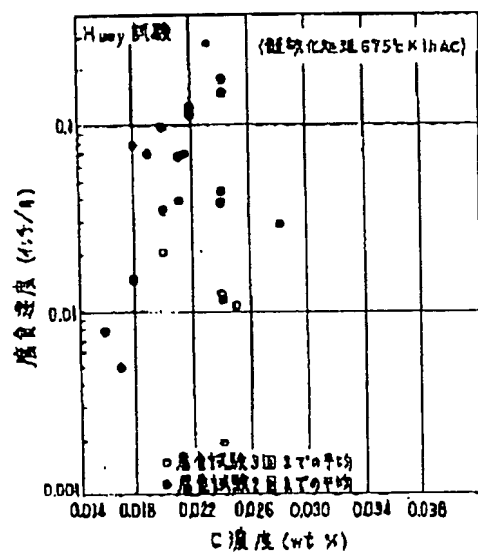
【発明の効果】以上説明したように、本発明法により得られたオーステナイト系ステンレス鋼は、優れた耐孔食性と共に高温、高濃度の硝酸溶液中における優れた耐粒界腐食性を有するため、核燃料再処理設備や硝酸製造装置に晒される環境の構造用素材として長期間使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】C濃度の異なる316系ステンレス鋼に675℃×1時間・空冷の鋭敏化処理を施し、ヒューイ試験に供した場合の腐食速度のC濃度依存性を示す。

【図2】ヒューイ試験におけるMo含有オーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化処理した場合の腐食速度に及ぼす鋼中P濃度の影響を示す。

【図1】



【図2】

